

DERWENT-ACC-NO: 1993-080141

DERWENT-WEEK: 200164

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: **Piezoelectric** ceramics compsn. for e.g. actuator -  
comprises lead-zirconium-titanium -oxide having high  
**piezoelectric** distortion constant and high electric  
resistance

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

The **piezoelectric** ceramics compsn. has a basic compsn. of  $Pb(ZrxTiy)O_3$ , where  $x+y = 1$ ;  $x = 0.54-0.57$ . The compsn. contains: (a) 10-15 mol.%-Pb replaced with at least one of Ca, Sr, and Ba contg. Sb in the Pb, 0.3-3.0 wt.% in  $Sb_2O_3$  equivalent; (b) at least one of Mn, Cr, Fe, 0.01-0.05 wt.% in  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  equivalent. In the compsn., pref. at least one of a soln.-shaped Mn cpd., Cr cpd., and Fe cpd. is used.

Basic Abstract Text - ABTX (2):

USE/ADVANTAGE - The **piezoelectric** ceramics compsn. is used in actuators, including laminated **piezoelectric** devices. The compsn. features high **piezoelectric** distortion constant, high electrical resistivity. Adding the soln.-shaped Mn cpd., Cr cpd., or Fe cpd. to the compsn. effectively mixes traces of the cpd.

Title - TIX (1):

**Piezoelectric** ceramics compsn. for e.g. actuator - comprises  
lead-zirconium-titanium -oxide having high **piezoelectric** distortion constant  
and high electric resistance

Standard Title Terms - TTX (1):

PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION ACTUATE COMPRISE LEAD ZIRCONIUM  
TITANIUM  
OXIDE HIGH PIEZOELECTRIC DISTORT CONSTANT HIGH ELECTRIC RESISTANCE

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-24846

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 序内整理番号  | F I                            | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|--------------------------------|--------|
| C 0 1 G 45/00            |      | 7202-4G |                                |        |
| 37/00                    |      | 7202-4G |                                |        |
| 49/00                    | A    | 9151-4G |                                |        |
| C 0 4 B 35/49            | A    | 7310-4G |                                |        |
|                          |      | 9274-4M | H 0 1 L 41/ 18 1 0 1 J         |        |
|                          |      |         | 審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁) 最終頁に続く |        |

|                            |   |
|----------------------------|---|
| (21)出願番号<br>特願平3-186237    | (71)出願人<br>日立金属株式会社<br>東京都千代田区丸の内2丁目1番2号                |
| (22)出願日<br>平成3年(1991)7月25日 | (72)発明者<br>渡辺 純一<br>埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式<br>会社磁性材料研究所内 |
|                            | (72)発明者<br>定村 茂<br>埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式<br>会社磁性材料研究所内  |
|                            | (74)代理人<br>弁理士 大場 充                                     |

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【目的】積層型圧電素子は一層の厚みが約100μmと薄いため使用される圧電材料の電気抵抗率が小さいと使用中に絶縁破壊してしまうという問題点がある。本発明は、電気抵抗率が大きく、かつ、圧電定数が大きいアクチュエータ用の積層型圧電素子材料の提供を目的とする。

【構成】Pb(ZrxTiy)O<sub>3</sub>（但しx+y=1）を基本組成とし、0.54≤x≤0.57、の範囲内の組成から成りPb原子の10～15モル%をCa、Sr及びBaの少なくとも1種で置換し、これにSbをSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して0.3～3.0重量%含有し、かつMn、Cr、Feの少なくとも一種をそれぞれMnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して0.01～0.05重量%含有することを特徴とする。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Pb(Zr_xTi_y)O_3$ （但し $x+y=1$ ）で表される組成をもって基本組成とし、 $0.54 \leq x \leq 0.57$ 、の範囲内の組成から成り $Pb$ 原子の $10\sim15$ モル%を $Ca$ 、 $Sr$ 及び $Ba$ の少なくとも1種で置換し、これに $Sb$ を $Sb_2O_3$ に換算して $0.3\sim3.0$ 重量%含有し、かつ $Mn$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ の少なくとも一種をそれぞれ $MnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ に換算して $0.01\sim0.05$ 重量%含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】請求項1記載の圧電磁器組成物において、溶液状のマンガン化合物、クロム化合物、鉄化合物の少なくとも一種を用いることを特徴とする圧電磁器組成物

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチタン酸ジルコニア鉛を主成分とする圧電磁器組成物に関するものであり、特に圧電特性が大であると共に、絶縁性能に優れた圧電磁器組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】圧電体磁器は、鉛、ジルコニウム、チタンの酸化物で構成されたチタン酸ジルコニア鉛を主成分としているが、これに様々な微量酸化物を添加すると圧電特性が著しく向上することは広く知られている。例えば、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ランタン、酸化タングステン、酸化アンチモン等を添加すると圧電性が向上し、機械的品質係数QM並びに電気的品質係数QE( $1/\tan\delta$ )の値は小さくなる。

【0003】一方、酸化鉄、酸化クロム、酸化マンガン等を添加するとQM並びにQEの値は大きくなる。近年、この圧電磁器が積層型圧電素子等のアクチュエータに用いられるようになっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記アクチュエータ用圧電磁器組成物の例として例えば $Pb(Zr_xTi_y)O_3$ （但し $x+y=1$ ）で表される組成をもって基本組成とし、 $0.54 \leq x \leq 0.57$ 、の範囲内の組成から成り $Pb$ 原子の $10\sim15$ モル%を $Ca$ 、 $Sr$ 及び $Ba$ の少なくとも1種で置換し、これに $Sb$ を $Sb_2O_3$ に換算して $0.3\sim1.5$ 重量%含有した圧電磁器組成物があり、優れた圧電特性を示す。しかしながら、前記圧電磁器組成物は電気抵抗率が比較的小さく、このため例えば、積層型圧電素子のように一層の厚みが $100\mu m$ 前後の素子に前記圧電磁器組成物が使用された場合、印加できる電圧が小さく充分な性能が引き出せない、あるいは使用中に絶縁破壊してしまう等、信頼性が低いという問題があった。

【0005】本発明は上記従来技術に存在する問題点を解決し、圧電特性が大であると共に、電気抵抗率が大でアクチュエータ用材料、特に積層型圧電素子用材料に適

した圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために、本発明においては、 $Pb(Zr_xTi_y)O_3$ （但し $x+y=1.0$ ）で表される組成をもって基本組成とし、 $0.54 \leq x \leq 0.57$ 、の範囲内の組成から成り $Pb$ 原子の $10\sim15$ モル%を $Ca$ 、 $Sr$ 及び $Ba$ の少なくとも1種で置換し、これに $Sb$ を $Sb_2O_3$ に換算して $0.3\sim3.0$ 重量%含有し、かつ、 $Mn$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ の少なくとも一種をそれぞれ $MnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ に換算して $0.01\sim0.05$ 重量%含有する、という技術的手段を採用した。

## 【0007】

【作用】本発明においては、チタン酸鉛とジルコニア鉛の相境界近傍の組成において $Pb$ を $Ca$ 、 $Sr$ 及び $Ba$ の少なくとも一種で置換し、かつ $Sb$ を $Sb_2O_3$ の形で適量添加することで大なる圧電定数を確保し、かつ、 $Mn$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ の少なくとも一種を極微量加えることにより、電気抵抗率の向上を計ることでアクチュエータ用材料に適した圧電磁器組成物を提供するものである。なお、添加する $Mn$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ はいずれも極微量であることから溶液状で他の固体粉末状原料に加えると効果的に混合できる。

## 【0008】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0009】（実施例1）酸化鉛（ $PbO$ ）、炭酸ストロンチウム（ $SrCO_3$ ）、酸化チタン（ $TiO_2$ ）、酸化ジルコニア（ $ZrO_2$ ）、酸化アンチモン（ $Sb_2O_3$ ）及びマンガン（II）アセチルアセトナートを化学式 $(Pb_{1-x}Sr_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3 + zwt\%Sb_2O_3 + wwt\%MnO_2$ となるように秤量し、これを溶媒にエチルアルコールを用いてボールミルで2時間混合した。得られた混合物を $100^\circ C$ で5時間乾燥し、仮成形後、空気中において $850^\circ C$ で2時間仮焼し、更にボールミルで2時間粉碎した。これを造粒後プレス成形により直径 $20mm$ 長さ $15mm$ の成形体を作成した。この成形体をアルミニウム若しくはマグネシアからなる容器内に密閉した状態で酸素中 $1260^\circ C$ 5時間の焼結を行った。得られた焼結体を切断、研磨加工により、直径 $16mm$ 、厚さ $0.8mm$ の素子にし、両端面に $Cr-Au$ からなる電極を形成し、シリコンオイル中において $3kV/mm$ の直流電圧を印加して分極処理を行った。

【0010】図1には、 $(Pb_{0.9}Sr_{0.1})(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ に $Sb_2O_3$ を添加した時の $Sb_2O_3$ 添加量と圧電歪定数-d<sub>31</sub>の関係を示す。図1より明らかのように、 $Sb_2O_3$ 添加量が $1.5wt\%$ で-d<sub>31</sub>は最大値を示す。また、 $Sb_2O_3$ の添加量が $0.3wt\%$ 未満及び $3\%$ を越える範囲では添加の効果がない。図2には、 $(Pb_{1-x}Sr_x)(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3 + 1.5wt\%$

3

%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のSr置換量と圧電歪定数-d<sub>31</sub>の関係を示す。図2に示すようにSr=13モル%添加時に-d<sub>31</sub>は最大となり、Srが10モル%未満及び15モル%を越える範囲では-d<sub>31</sub>は200×10<sup>-12</sup>m/V以下と比較的小さい。

【0011】したがって、(Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>+zwt%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>

\* 15、0.3≤z≤3.0wt%の範囲で良好な特性を得ることが出来る。また表1に示すように、Srの代わりに他のアルカリ土類金属であるBaまたはCaを用いても同様の効果が得られる。

【0012】

【表1】

| x  | 比誘電率 | 誘電損失  | 電気機械結合係数 KP | 圧電歪定数 -d <sub>31</sub> (X10 <sup>-12</sup> m/V) |
|----|------|-------|-------------|---|
| Sr | 3800 | 0.025 | 0.70        | 310   |
| Ca | 3400 | 0.028 | 0.67        | 281   |
| Ba | 3750 | 0.026 | 0.68        | 300   |

【0013】上述の如く検討した組成(Pb<sub>0.87</sub>Sr<sub>0.13</sub>)<sub>(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>+1.5wt%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にマンガンを添加することにより表2に示すような特性※</sub>

※が得られる。

【0014】

【表2】

| MnO <sub>2</sub> 添加量 | 比誘電率 | 誘電損失  | KP   | -d <sub>31</sub> (X10 <sup>-12</sup> m/V) | (Ω·cm)               |
|----------------------|------|-------|------|---|----------------------|
| ※0 (wt%)             | 3800 | 0.025 | 0.70 | 310                                       | 1.5×10 <sup>11</sup> |
| 0.005                | 3750 | 0.023 | 0.69 | 304                                       | 6.1×10 <sup>11</sup> |
| 0.01                 | 3350 | 0.018 | 0.69 | 287                                       | 2.1×10 <sup>13</sup> |
| 0.025                | 3060 | 0.015 | 0.68 | 270                                       | 3.2×10 <sup>13</sup> |
| 0.05                 | 2750 | 0.013 | 0.67 | 252                                       | 4.1×10 <sup>13</sup> |
| ※0.075               | 2150 | 0.009 | 0.60 | 199                                       | 3.9×10 <sup>13</sup> |

※は本発明外

【0015】表2から明らかなように微量のマンガンを添加することにより電気抵抗率が2桁程度大きくなることがわかる。特に本発明のマンガン添加量がMnO<sub>2</sub>に換算して0.01から0.05重量%では電気抵抗率が大きく、かつ、-d<sub>31</sub>が大きくアクチュエータ、特に積層圧電素子に最適の圧電磁器組成物であることがわかる。また、マンガンの添加量がMnO<sub>2</sub>に換算して0.01重量%未満ではマンガンの添加効果が不十分で電気抵抗率が大きくならない。一方、マンガンの添加量がMnO<sub>2</sub>に換算して0.05重量%を越えるとε<sub>T33</sub>、KPの低下が著しく-d<sub>31</sub>が小さくなりすぎる。

★

★【0016】(実施例2)実施例1の方法と同様の方法により、試料を作成し評価した。(Pb<sub>0.87</sub>Sr<sub>0.13</sub>)<sub>(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>+1.5wt%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にクロム、鉄を添加することにより、表3、表4の特性が得られる。なお、クロム、鉄はそれぞれ、クロム(III)アセチルアセトナト、鉄(III)アセチルアセトナトの形で添加した。クロム、鉄を添加した場合もマンガンと同様の効果が得られることがわかる。</sub>

【0017】

【表3】

| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量 | 比誘電率 | 誘電損失  | KP   | -d <sub>31</sub> (X10 <sup>-12</sup> m/V) | (Ω·cm)               |
|------------------------------------|------|-------|------|---|----------------------|
| ※0 (wt%)                           | 3800 | 0.025 | 0.70 | 310                                       | 1.5×10 <sup>11</sup> |
| 0.005                              | 3680 | 0.028 | 0.69 | 302                                       | 3.1×10 <sup>11</sup> |
| 0.01                               | 3200 | 0.021 | 0.68 | 277                                       | 1.7×10 <sup>13</sup> |
| 0.025                              | 2950 | 0.017 | 0.68 | 265                                       | 4.1×10 <sup>13</sup> |
| 0.05                               | 2680 | 0.016 | 0.66 | 245                                       | 3.3×10 <sup>13</sup> |
| ※0.075                             | 1980 | 0.011 | 0.56 | 179                                       | 3.7×10 <sup>13</sup> |

※は本発明外

☆【表4】

【0018】

☆

| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>添加量 | 比誘電率 | 誘電損失  | KP   | -d <sub>31</sub><br>(X10 <sup>-12</sup> m/V) | (Ω · cm)             |
|---------------------------------------|------|-------|------|--|----------------------|
| ※ 0 (wt%)                             | 3800 | 0.025 | 0.70 | 310  | 1.5X10 <sup>11</sup> |
| 0.005                                 | 3680 | 0.028 | 0.68 | 296  | 2.9X10 <sup>11</sup> |
| 0.01                                  | 3120 | 0.019 | 0.67 | 269  | 1.7X10 <sup>13</sup> |
| 0.025                                 | 2920 | 0.019 | 0.66 | 256  | 2.1X10 <sup>13</sup> |
| 0.05                                  | 2580 | 0.014 | 0.64 | 234  | 1.9X10 <sup>13</sup> |
| ※ 0.075                               | 1790 | 0.011 | 0.58 | 176  | 4.1X10 <sup>13</sup> |

※は本発明外

## 【0019】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、圧電歪定数が大きく、かつ、電気抵抗率も大きいことから、アクリチュエータ、特に積層型圧電素子用材料として極めて有用である。また、本実施例ではマンガン、クロムおよび鉄の出発原料を溶液状で添加することにより極微量を効果的に混合することができたが、出発原料として酸化\*

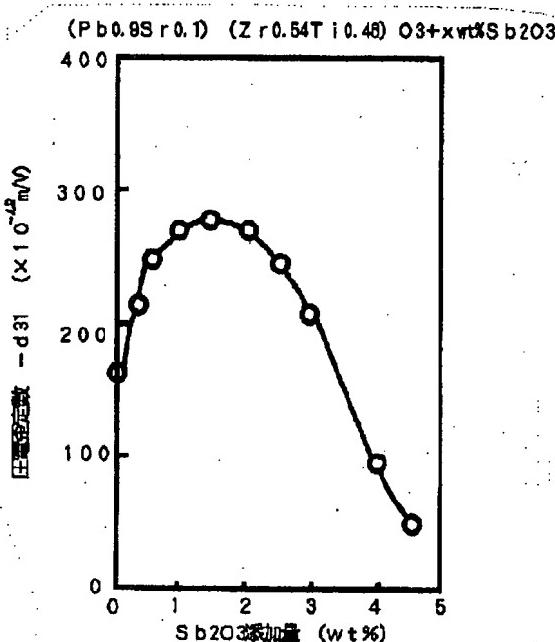
10 \* 物を用いてもほぼ同様の効果が得られることは明らかである。

## 【図面の簡単な説明】

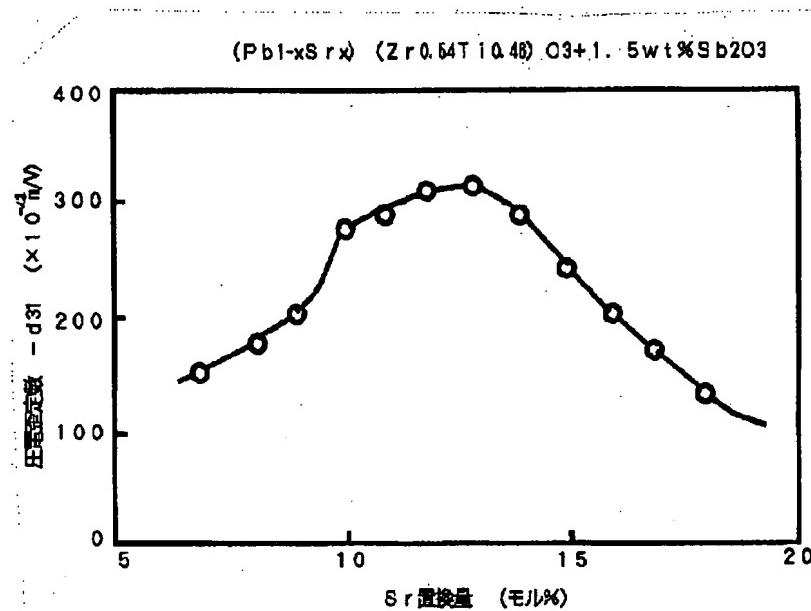
【図1】本発明における圧電歪定数-d<sub>31</sub>のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量依存性を示す図。

【図2】本発明における圧電歪定数-d<sub>31</sub>のSr添加量依存性を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 41/187

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所